SYNTHESEN MIT OXYMETHYLENHYDRINDON

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG

DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

HANS WIELAND

AUS RHEINFELDEN

BASEL

FRIEDRICH REINHARDT A.-G., UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI

1926

SYNTHESEN MIT OXYMETHYLENHYDRINDON

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG

DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

HANS WIELAND

AUS RHEINFELDEN

BASEL

FRIEDRICH REINHARDT A.-G., UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI

1926

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. H. Rupe und Dr. Fr. Fichter.

Basel, den 5. Februar 1926.

Prof. Dr. H. Rupe
Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meiner lieben Mutter
in Dankbarkeit gewidmet

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548825_0169

Theoretischer Teil.

Um die vor einiger Zeit gefundene Tatsache, dass sich Oxymethylenketone zu den entsprechenden Alkoholen katalytisch reduzieren lassen, durch ein weiteres Beispiel zu beweisen, wurde das leicht zugängliche Oxymethylenhydrindon gewählt. Es zeigte sich in der Tat, dass sich das Oxymethylenhydrindon zum Alkohol Hydrindonmethylcarbinol ohne weiteres reduzieren lässt, allerdings ist dabei die Ausbeute an Alkohol selbst nicht ganz befriedigend, weil, wie häufig beobachtet, Nebenreaktionen stattfinden. Hier führt die Abspaltung von Wasser zu einem Methylenderivat. Der Alkohol selbst ist eine schöne weisse krystalline Verbindung, deren Formel durch Acetyl- und Benzoylesterdarstellung noch erhärtet wurde.

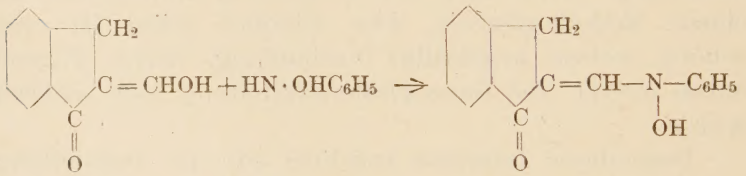
Besonderes Interesse brachten wir der Darstellung einer Methylenverbindung entgegen, welche durch Wasserabspaltung aus den Carbinol entstehen sollte. Es wurde die bei der Gewinnung des Camphermethylens [1]) benutzte Methode angewandt, die auf der Verwendung von Schwefelsäure verschiedener Konzentration beruht. Es war sehr schwierig, ein einheitliches Produkt zu erhalten, denn das Methylenderivat hat sehr grosse Neigung zu Polymerisation. Zwei Formen wurden erhalten, eine wachsartige gelatinöse und ein hochschmelzendes Pulver, dessen Schmelzpunkt über 340° liegt und das aus zirka 12 Molekülen besteht, wie die Molekulargewichtsbestimmung in Tetralin ergab. Das rasche Polymerisieren ist typisch für die Methylenketone, auch Methylencampher und Methylenmenthon[2]) polymerisieren sich rasch.

[1]) Rupe und Kussmaul, Helv.
[2]) A. Gubler, Diss. Basel 1924.

Im Gegensatz zu den bisher angeführten Reaktionen mit Oxymethylenketonen begegnen wir hier eigentümlichen Schwierigkeiten, deren Behebung sehr viel Zeit und Material kostete. Sie bestanden darin, dass der Alkohol nur bei niedriger Temperatur isoliert werden konnte. Schon beim Abdestillieren des Aethers bei Wasserbadtemperatur erhält man nur schmierige Produkte, was zweifellos auf die grosse Neigung Wasser abzuspalten und in ein Methylenderivat überzugehen zurückzuführen ist. Sämtliche Operationen zur Isolierung des Alkohols durften nur in der Kälte vorgenommen werden.

Der andere Teil meiner Arbeit, der in dem experimentellen Teil vorangeht, ist, die vor kurzem gefundene Reaktion weiter zu untersuchen:

Die Kondensation von Phenylhydroxylamin mit Oxymethylenketonen.[3])



Es ist dies eine typische Enolreaktion, wie die Versuche der letzten Jahre in unserem Laboratorium gezeigt haben. Sie verläuft nur glatt mit Körpern der allgemeinen Formel R-C = CHOH, mit Oxymethylenhydrindon sehr gut, am besten durch Erwärmung in alkoholischer Lösung. Mit dem neuen Körper, der keine basischen Eigenschaften besitzt, konnte eine Reihe von Reaktionen und Umsetzungen vorgenommen werden. Es wurde mit Dimethylsulfat der Methylaether dargestellt. Dann wurde das Kondensationsprodukt reduziert mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung zum Anilinderivat, dessen Konstitution durch Herstellung desselben Körpers mit Anilinchlorhydrat und Oxymethylenhydrindon bewiesen wurde. Im Gegensatz zu der Phenylhydroxylamin-

[3]) Rupe und Diehl, Helv. *IV*. 388 (1921).

verbindung ist das Anilinderivat eine starke Base, die leicht ein Chlorhydrat bildet. Das Merkwürdige ist, dass die am Stickstoff stehende Hydroxylgruppe sich durch Zinkstaub und Essigsäure reduzieren lässt.

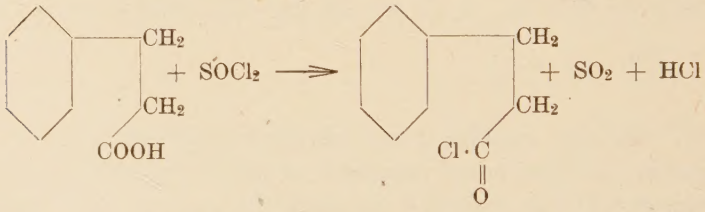
Das Oxim des Phenylhydroxylaminderivats wurde auch dargestellt, dabei erhält man einen merkwürdigen Körper, dessen Analysen sich mit keiner Formel vereinbaren liessen und der chlorhaltig ist.

Als Derivate des Anilids wurden das Oxim, das Chlorhydrat des Oxims und ein Di-Bromadditionsprodukt hergestellt.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Oxymethylenhydrindons.

Nach *Johannes Thiele* und *Alexis Wanscheidt*[4]) stellt man Hydrindon dar aus Hydrozimmtsäure über das Hydrozimmtsäurechlorid = Hydrindon. Man tropft zu erwärmter Hydrozimmtsäure so lange Thionylchlorid, als Salzsäure und Schwefeldioxyd entwickelt werden. Nach dem Verdampfen des überschüssigen Thionylchlorids destilliert man das Hydrozimmtsäurechlorid im Vakuum. Ausbeute bei reinen Materialien fast quantitativ.



In einem mit Tropftrichter und Rückflusskühler versehenen Kolben werden 50 gr Aluminiumchlorid mit etwas Petrolaether auf schwach siedendem Wasserbad erwärmt und unter kräftigem Umschütteln 50 gr Hydrozimmtsäurechlorid zugetropft. Die Reaktionsmasse wird bald braun, und die zuerst ölige ausgeschiedene Aluminiumverbindung krystallisiert plötzlich. Unter kräftigem Umschütteln wird weiter erwärmt, bis die Masse schmilzt, dann zersetzt man mit kaltem Wasser und treibt nach Entfernung des Petrolaethers das Hydrindon mit Dampf über. Die mit Natriumsulfat gesättigte Lösung

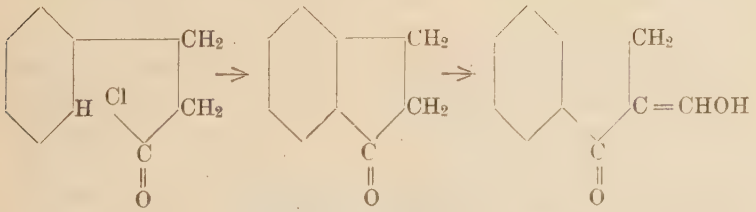
[4]) Ann. *376*, 271 u. ff.

wird ausgeaethert und der Aether verdampft. das Hydrindon bleibt als bald krystallisierendes Oel rein zurück. Schmelzpunkt 40°.

An Stelle von Petrolaether nahm ich Schwefelkohlenstoff, und anstatt zu erwärmen beim Eintropfen des Hydrozimmtsäurechlorids wurde bei Zimmertemperatur gearbeitet und das Gemisch über Nacht stehen gelassen.

Um ganz reines Hydrindon zu erhalten, wurde es noch im Vakuum destilliert. Man verhindert dadurch die rasche Gelb- bis Braunfärbung, die das nicht destillierte rasch annimmt.

Nach *Ruhemann* und *Levy*[5]) wird Oxymethylenhydrindon leicht erhalten, indem man trockenes Natriumaethylat in absolutem Aether mit einer absolut aetherischen Lösung von 6,6 gr Hydrindon und 3,8 gr Aethylformiat zusammenbringt. Die Lösung, die dunkel gefärbt ist, lässt man über Nacht stehen, zersetzt mit Eiswasser und schüttelt die rote wässerige Flüssigkeit mit Tierkohle. Die nachher meist farblose Lösung wird vom Aether durch einen Luftstrom befreit, und mit verdünnter Essigsäure das Oxymethylenhydrindon als weisser Niederschlag ausgefüllt. Um die Substanz rein zu erhalten, wird in möglichst wenig kaltem Alkohol gelöst, bei Gelbfärbung nochmals mit Tierkohle geschüttelt und Wasser hinzugefügt bis zur Emulsion. In kurzer Zeit scheiden sich farblose Prismen ab, welche über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet werden. Sie schmelzen bei 112°—113° zu einer roten Flüssigkeit. Die Aufbewahrung erfolgt am besten unter Luftabschluss, da sonst orange bis rote Färbung eintritt.

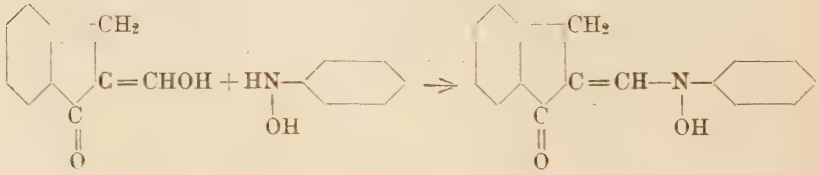


[5]) J. Ch. S. *101 II*, 2546 u. ff.

Kondensation von Oxymethylenhydrindon mit Phenylhydroxylamin.

Analog den Versuchen von *Ernst Stöcklin* [6]), Isatin mit Phenylhydroxylamin zu kondensieren, wurden die Versuche gemacht mit Oxymethylenhydrindon und Phenylhydroxylamin. Als erster Versuch wurden 4 gr Oxymethylenhydrindon mit 2,7 gr Phenylhydroxylamin auf dem Wasserbade zusammengeschmolzen. Es entstand eine braungelbe, verharzte Masse, die beim Erwärmen auf 140°—145° im Oelbad schwarz wurde. Trotz Abänderung des Versuchs, indem nicht mehr erwärmt wurde, gelang es mir nicht, die Schmelze nachträglich in Lösung zu bringen. Auch ein Ueberschuss des Phenylhydroxylamins brachte kein besseres Resultat, trotzdem hier Phenylhydroxylamin gewissermassen als Lösungsmittel dient.

Darauf nahm ich als Lösungsmittel Alkohol. 4 gr Oxymethylenhydrindon und 3 gr Phenylhydroxylamin (Ueberschuss) wurden in je 30 ccm Alkohol gelöst und zusammengegossen. Schon nach einigen Sekunden scheidet sich ein krystalliner Niederschlag in grosser Menge aus in Form von kleinen goldgelblichen Nädelchen. Durch Kochen am Rückfluss wurde der Niederschlag noch vermehrt. Nach dem Erkalten wurde abgenutscht und mit Alkohol und Aether ausgewaschen.



Das Methylenhydrindonphenylhydroxylamin hat den Schmelzpunkt 185° und zersetzt sich bei dieser Temperatur unter Braunfärbung. Umkrystallisieren lässt es sich

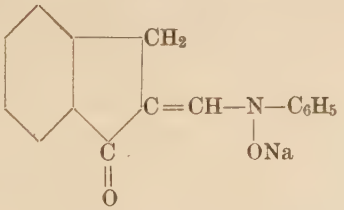
[6]) 1. E. Stöcklin, Diss. Basel 7. XII. 22. Ueber Kondensation des Isatins mit Phenylhydroxylamin.
2. Hel. *VII*, 557. H. Rupe und E. Stöcklin. Ueber Isation.

aus Eisessig und Nitrobenzol, doch lässt sich, trotz allem Auswaschen mit Alkohol, das Lösungsmittel nicht mehr vollständig entfernen, und daher ist der Schmelzpunkt des umkrystallisierten Produkts niedriger, was auf weniger Reinheit hindeutet. Auch sind mit dem Umkrystallisieren grosse Verluste verbunden, während man sonst bis 95% der Theorie an Ausbeute erhält.

Analyse:

0,1210 gr Subst. gaben 0,3394 gr CO_2 und 0.0576 gr H_2O.
0,4370 gr Subst. gaben 20,7 ccm N_2 bei 11° und 740 mm.
$C_{16}H_{13}O_2N$: Ber. 76,47% C, 0,22% H, 5,58% N.
Gef. 76,50% C, 5,32% H, 5,47% N.

In verdünnter Natronlauge ist das Methylenhydrindonphenylhydroxylamin löslich und bildet das *orangerote Natriumsalz.* Dieses wird in fester Form dargestellt, indem man einen kleinen Ueberschuss des Kondensationsproduktes mit konzentrierter Natronlauge zusammenreibt, in einer Reibschale, und den Ueberschuss an Kondensationsprodukt mit viel Alkohol auswascht. Es entsteht ein orangerotes Pulver, das in Wasser leicht löslich ist.

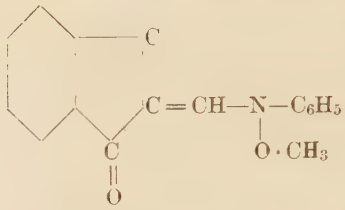


Um die Konstitution zu beweisen, löste ich 3 gr Methylenhydrindonphenylhydroxylamin in zirka 100 ccm 50prozentiger Natronlauge und kochte die Lösung vier Stunden lang am Rückfluss. Die zuerst schön orangerote Lösung färbte sich unter Abscheidung von braunschwarzen Flocken immer dunkler und wurde beinahe schwarz. Mit Wasserdampf konnte ich nach dem Verdünnen ein rotes Oel überdestillieren, das bald fest krystallin wurde und nach Geruch und Aussehen Azobenzol sein muss.

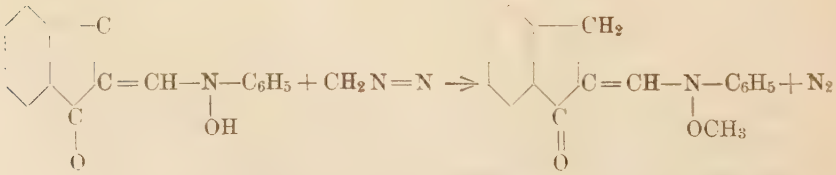
Der Schmelzpunkt war der des Azobenzols (68°) und auch der Mischschmelzpunkt mit reinem Azobenzol zeigte keine Depression.

Der Rückstand war eine schwarze Schmiere mit der sich nichts anfangen liess und die wahrscheinlich den zerstörten Hydrindonkern enthält.

Darstellung des Methylaethers.



2 gr des Methylenhydrindonphenylhydroxylamins werden in verdünnter Natronlauge gelöst ohne zu erwärmen, und zu der kalten Lösung, die Alkohol enthalten muss, wird die dreifache berechnete Menge (3 gr) Dimethylsulfat zugegeben. Es scheiden sich unter leichter Erwärmung hellgelbe Blättchen aus, die sich noch vermehren bei Wasserzusatz und Reiben. Zur Reinigung wird in Alkohol gelöst und vorsichtig Wasser zugefügt bis zur Emulsion. Nach einigem Stehen krystallisiert der Methylaether in hellgelben Blättchen aus. Er schmilzt bei 123° unter Zersetzung. Löslich in Alkohol, Benzol, Benzin, etc.



Um den Methylaether auf eine andere Art darzustellen, wurde eine Lösung von Diazomethan in Aether zu der berechneten Menge des Kondensationsproduktes in Lösung gebracht. Es entsteht hiebei in zwar kleiner Menge der Niederschlag wie beim Methylaether, und der

Körper hat denselben Zersetzungsschmelzpunkt von 123°. Auch der Mischschmelzpunkt mit anders dargestelltem Körper ergibt keine Depression. Dadurch ist gleichzeitig die Hydroxylgruppe ganz sicher nachgewiesen.

Analyse:

0,2756 gr Subst. gaben 13 ccm N_2 bei 16,5° und 735 mm.
$C_{17}H_{15}O_2N$ Ber.: 5,28% N.
Gef.: 5,28% N.

Versuche zur Darstellung von Acetyl- und Benzoylestern.

I. 2 gr Methylenhydrindonphenylhydroxylamin wurden mit überschüssigem reinem Acethylchlorid drei Stunden lang am Rückfluss gekocht. Das überschüssige Acethylchlorid durch Evakuieren entfernt. Der Rückstand ist eine schwarzbraune Schmiere, die sich weder aus Alkohol noch aus einem andern Lösungsmittel umkrystallisieren lässt. Auch Kochen mit Tierkohle führte zu nichts, und das Extrahieren mit Benzin gibt nur Schmieren.

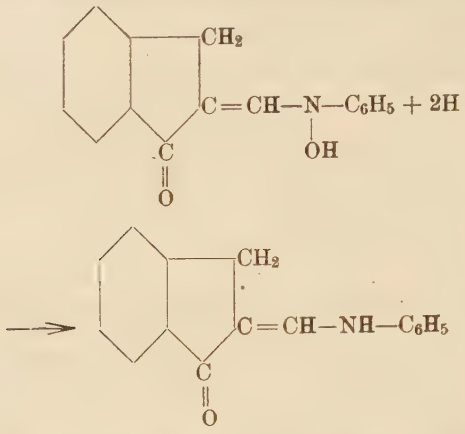
II. Es wurde unter Eiskühlung gearbeitet, aber in der Kälte tritt keine Reaktion ein, und beim Erwärmen erhält man dieselben schwarzbraunen Produkte, wie unter I.

III. Die berechnete Menge Acetylchlorid wurde zu einer Lösung der Phenylhydroxylverbindung in Pyridin zugegeben. Bei Eiskühlung tritt keine Reaktion ein, auch nicht bei längerem Stehenlassen. Schon bei leichtem Anwärmen (auf einige Grade über den Nullpunkt) tritt eine starke Reaktion ein, und es scheiden sich gelbbraune Massen ab, die ölig, schmierig und nicht filtrierbar sind.

Diese Versuche wurden noch auf alle Arten modifiziert, es gelang aber nie, ein brauchbares Produkt zu erhalten.

Dieselben Versuchsreihen wurden mit Benzoylchlorid vorgenommen, ohne dass ein positives Resultat erhalten wurde.

Reduktion des Methylenhydrindonphenylhydroxylamins.



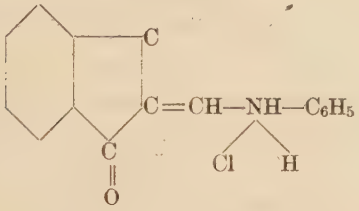
2 gr Methylenhydrindonphenylhydroxylamin werden in 100 ccm Alkohol und 20 ccm Eisessig bis zum schwachen Sieden erwärmt. Dann gibt man Zinkstaub zu in kleinen Portionen. Die starkgelbe Flüssigkeit wird heller, die ganze Substanz geht in Lösung. Man erhält eine hellgrüne Lösung, die heiss vom Zinkhydroxyd abfiltriert wird, unter Anwendung eines Kohlensäurestroms zur Verhinderung der Oxydation. Beim Erkalten krystallisiert ein gelbgrüner Körper aus, der sich auf Wasserzusatz noch vermehrt. Aus heissem Alkohol lässt er sich umkrystallisieren, und man erhält schöne gelbgrüne Blättchen, auf Wasserzusatz kann man den letzten Rest aus der Mutterlauge gewinnen. Der neue Körper, das Methylenhydrindonanilid, schmilzt bei 215° bis 217° unter Zersetzung und Schwarzfärbung.

Analyse:

0.2526 gr Subst. gaben 12,90 ccm N_2 bei 14° und 737 mm.
$C_{16}H_{13}ON$ Ber.: 5,95% N.
Gef.: 5,79% N.

Der Körper ist in allen Lösungmitteln ein wenig löslich. In Pyridin, Eisessig und Ameisensäuren ist er gut löslich. In Chloroform ziemlich gut.

Chlorhydrat des Methylenhydrindonanilids.



Man löst das Methylenhydrindonanilid in Chloroform und leitet unter Eiskühlung trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung in die Lösung. Es scheidet sich ein intensiv gelber krystalliner Körper aus, der abgenutscht und mit Aether ausgewaschen wird. Er ist schwer löslich in warmem wie in kaltem Wasser. Bei der Analyse entsprach er dem Chlorhydrat des Methylenhydrindonanilids.

Analyse:

0,3276 gr Subst. gaben 0,1726 gr AgCL.

$C_{16}H_{14}ONCL$ Ber.: 13,08% CL.

Gef.: 13,06% CL.

Das Methylenhydrindonanilid lässt sich gleich dem Phenylhydroxylaminderivat auch direkt aus Oxymethylenhydrindon und Anilinchlorhydrat darstellen.

5 gr Oxymethylenhydrindon löste ich in verdünnter Natronlauge und goss dazu eine Lösung von 5 gr Anilinchlorhydrat in Wasser. Bei grossem Ueberschuss von Natronlauge tritt nur ein Farbenumschlag ein, und erst beim Ansäuern mit Essigsäure fällt der gesuchte Körper aus. Aus Alkohol umkrystallisiert besitzt er den gleichen Zersetzungsschmelzpunkt wie Methylenhydrindonanilid, das durch Reduktion gewonnen ist, und auch der Mischschmelzpunkt erleidet keine Veränderung. Das auf diese viel einfachere Art hergestellte Methylenhydrindonanilid bedeutet zugleich einen guten Konstitutionsbeweis, auch ist der Beweis erbracht, dass die Methylendoppelbindung bei der Reduktion nicht hydriert wird, was durch die Analyse nur schwer ersichtlich ist.

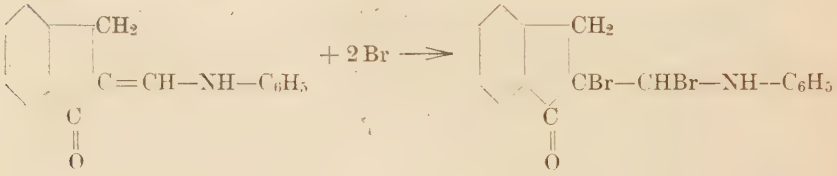
Bromierung der Doppelbindung des Methylenhydrindonanilids.

An die Methylendoppelbindung des Reduktionsproduktes lässt sich leicht Brom anlagern.

Zu einer kaltgesättigten Lösung von Methylenhydrindonanilid in Chloroform wurde unter Eiskühlung eine Lösung von Brom in Chloroform zugetropft. Schon nach kurzem Stehen schieden sich feine Nadeln ab; nach einer Zeit wird abgenutscht und mit Chloroform ausgewaschen. Das zuerst gelbliche Produkt wird nach einigem Stehenlassen an der Luft und leichtem Erwärmen auf dem Wasserbade schön weiss, da das anhaftende überschüssige Brom verdampft.

Es darf bei der Bromierung nicht in der Wärme gearbeitet werden, da sonst Brom in den Kern eintritt. Dies wird an den Bromwasserstoffdämpfen, die auftreten, bemerkt.

Das Dibrommethylenhydrindonanilid krystallisiert in schön weissen Nadeln vom Schmelzpunkt über 250°. Bei dieser Temperatur beginnt die Substanz zu verkohlen.



Analyse:

0,4169 gr Subst. gaben 0,3956 gr. AgBr.

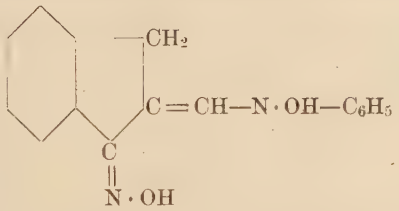
$C_{16}H_{13}ONBr_2$ Ber.: 40,47% Br.

Gef.: 40,38% Br.

Ein Versuch, die Methylendoppelbindung des Methylenhydrindonanilids mit Wasserstoff und Nickelkatalysator zu hydrieren, gelang nicht. Das Methylenhydrindonanilid ist in den Lösungsmitteln die dabei zu brauchen sind, beinahe unlöslich, und ausserdem scheint noch ein weiterer Hinderungsgrund vorzuliegen. Es wurde wenig-

stens kein Wasserstoff aufgenommen, und trotz verschiedenen Versuchen erzielte ich kein Resultat. Es scheint sich hier um eine sehr stabile Doppelbindung zu handeln.

Oxim des Methylenhydrindonphenylhydroxylamins.



Die Substanz wurde in reinem Pyridin gelöst und dazu eine Lösung von etwas überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat und Kaliumacetat in wenig Wasser gegossen. Nach einigem Stehen (es scheidet sich auch nach langem Stehen nichts aus) wird Aether und gleichzeitig zum Binden des Pyridins verdünnte Salzsäure zugegeben. Der Aether wird noch zweimal mit verdünnter Salzsäure gewaschen und schliesslich mit Sodalösung geschüttelt, um die Säure zu entfernen, und getrocknet. Beim Eindunsten scheidet sich ein hell ockergelber amorpher Körper aus, der sich nachher nicht mehr lösen lässt in den Lösungsmitteln, ausser in Pyridin, wobei sich das Pyridin nicht mehr restlos entfernen lässt. Der Schmelzpunkt ist auch nicht zu bestimmen, da die Substanz bei 160° zu verkohlen beginnt.

Analyse:

0,3218 gr Substanz gaben bei 736 mm und 16° 30,15ccm N_2.
$C_{16}H_{14}O_2N_2$ Ber.: 10,53% N.
Gef.: 10,49% N.

Aus der Salzsäure, mit der der Aether ausgewaschen wurde, um das Pyridin zu entfernen, scheidet sich nach einiger Zeit ein intensiv gelber Körper aus, der stark chlorhaltig ist und dessen Analysen sich in keiner Formel bringen lassen. Dieser Körper ist amorph und in

allen Lösungsmitteln schwer löslich. Nur in Pyridin ist er löslich und lässt sich durch Wasser wieder ausfällen. Doch lässt sich das Pyridin nur sehr schwer durch langes Auswaschen mit Alkohol und Aether ganz herausbringen.

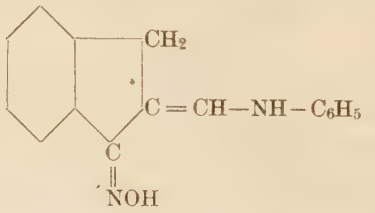
Die Analysen ergaben folgende Resultate:

0,3121 gr Subst. bei 732 mm u. 13° 18,8 ccm N_2 = *6,82% N.*
0,1850 gr Subst. bei 740 mm u. 15° 10,9 ccm N_2 = *6,68% N.*
0,2317 gr Subst. gaben 0,0804 gr AgCl = *8.59% Cl.*
0,4158 gr Subst. gaben 0,1459 gr AgCl = *8,68% Cl.*

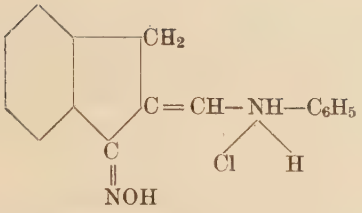
Das *Oxim des Methylenhydrindonanilids* wurde auf gleiche Art hergestellt. Man löst in Pyridin und gibt eine Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat und Kaliumacetat in wenig Wasser dazu. Es wird ausgeaethert, und der Aether mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen, um das Pyridin zu entfernen. Der Aether wird mit verdünnter Sodalösung entsäuert und getrocknet. Beim Verdunsten scheidet sich wieder ein diesmal hell rötlichgelber Körper aus, der amorph ist und sich nur noch in Pyridin lösen lässt. Der Schmelzpunkt konnte auch hier nicht bestimmt werden, da Verkohlen eintritt bei zirka 170°.

Analyse:

0,3162 gr Subst. gaben bei 733 mm und 14° 31,66 ccm N_2.
$C_{16}H_{14}ON_2$ Ber.: 11,20% N.
Gef.: 11,30% N.



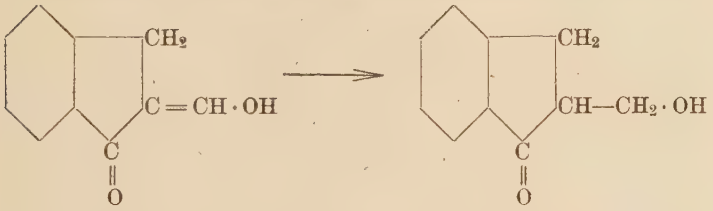
Auch hier scheidet sich aus der Salzsäure, mit der der Aether ausgewaschen wurde, nach kurzer Zeit ein stark grüngelb gefärbter Körper aus. Doch lässt sich dieser als Chlorhydrat des Oxims identifizieren, was die Analyse beweist.



Analyse:

0,2937 gr Subst. gaben 0,1478 gr AgCl.
$C_{16}H_{15}ON_2Cl$ Ber.:12,37% Cl.
Gef.:12,45% Cl.

Katalytische Reduktion des Oxymethylenhydrindons.



Oxymethylenhydrindon kann durch Wasserstoff und Nickelkatalysator zu Hydrindonmethylcarbinol reduziert werden. Die ersten Versuche waren zwar nicht sehr gut.

20 gr Oxymethylenhydrindon wurden in 200 ccm Alkohol und 100 ccm Eisessig und 100 ccm Wasser gelöst und 40 gr frisch bereiteter Katalysator hinzugefügt. Theoretisch sollten 2,8 l Wasserstoffgas aufgenommen werden. Nach Absorption von 2,45 l hörte die Hydrierung ganz auf; es entspricht dies einer Wasserstoffaufnahme von 85% der Theorie. Nach Erfahrung bei andern Hydrierungen werden bei gutem Katalysator zirka 15% des Wasserstoffs schon aufgenommen, wenn die anfangs zum Einfüllen des Katalysators benützte Kohlensäure verdrängt wird.

Die Lösung wurde nach der Hydrierung, nach dem Abfiltrieren des Katalysators, der Wasserdampfdestilla-

tion unterworfen. Nachdem der Alkohol und der Ester überdestilliert waren, ging nichts mehr über, zurück blieb eine schwarzbraune harzige Schmiere, die sich nicht mehr verarbeiten liess. Das Erwärmen hatte also ungünstig eingewirkt.

Beim nächsten Versuch wurde nach dem Abfiltrieren des Katalysators mit der dreifachen Menge Wasser verdünnt und dann dreimal ausgeaethert und noch ausgesalzen. Der Aether wurde mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und abgedampft. Der Rückstand, ein braungelbes dickflüssiges Oel, wurde im Vakuum destilliert; bei 14 mm ging zirka die Hälfte über, gleichmässig von 123°—192°. Das Destillat war gelbgrünlich opalisierend und ziemlich dünnflüssig. Es wurde beim Stehen zuerst dickflüssig, dann gallertartig und zuletzt eine feste Gallerte, die sich nicht mehr destillieren liess. Verrieb man diese mit Aether, Alkohol oder Essigester, so löste sich ein Teil, und ein weisses Pulver blieb zurück, das sich nicht mehr löste und einen Schmelzpunkt von über 340° hatte. Es ist dies wahrscheinlich hochpolymeres Methylenhydrindon.

Es scheint, dass schon das geringe Erwärmen beim Abdampfen des Aethers und die Vakuumdestillation genügt, um Wasser aus dem Alkohol abzuspalten. Ich dampfte darum den Aether im folgenden Versuch im Vakuum ab und erhielt ein gelbes Oel. Davon wurde der grösste Teil mit gepulvertem Chlorcalcium zusammen gerieben und unter Feuchtigkeitsabschluss zwei Tage stehen gelassen, bis er fest wurde. Es entsteht die Chlorcalciumverbindung des Alkohols. Diese wurde mit absolutem Benzol und absolutem Aether ausgewaschen und dann mit Wasser zersetzt. Es scheidet sich ein hellgelbes Oel ab, das in Aether aufgenommen wurde. Der Aether wurde im Vakuum verdampft bis auf einen kleinen Rest. In einer Krystallisierschale im Exsiccator enstehen langsam schöne prismatische Nadeln, die strahlenförmig in Büscheln stehen. Auf Ton abgepresst sind sie schön weiss. Um sie ganz rein zu erhalten, wird in Benzol

gelöst und mit Benzin bis zur Trübung gefällt. Es entstehen prismatische Nadeln wie vorhin, die den Schmelzpunkt 56,5° haben und zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen.

Analyse:

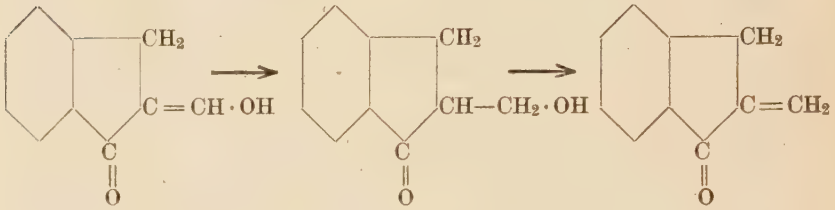
0,1054gr Subst. gaben 0,2860 gr CO_2 und 0,0584 gr H_2O.
$C_{10}H_{10}O_2$ Ber.: 74,04% C, 6,16% H.
Gef.: 74,00% C, 6,00% H.

Diese Darstellung gab nur eine Ausbeute von 1 bis 2 gr auf 20 gr angewandtes Oxymethylenhydrindon. Um mehr zu erhalten, versuchte ich nur mit 96prozentigem Alkohol als Lösungsmittel zu hydrieren. 20 gr Oxymethylenhydrindon wurden in zirka 200 ccm 96prozentigem Alkohol gelöst und 40 gr Nickelkatalysator zugegeben. Nach Aufnahme von 2,4 bis 2,5 l Wasserstoffgas wird der Katalysator abgenutscht und mit wenig Aether ausgewaschen. Das Filtrat wird im Vakuum eingedampft unter gewöhnlicher Temperatur, womöglich noch mit Wasserkühlung, das dauert für zirka 300 ccm einen Tag. Der Rückstand wird in den Vakuumexsiccator gebracht und über Chlorcalcium stehen gelassen. Je nach der Vollständigkeit des Alkoholabdampfens krystallisiert innert einigen Tagen das Hydrindonmethylcarbinol in prismatischen Nadeln strahlenförmig aus. Es bleibt noch eine zähe Flüssigkeit als Mutterlauge zurück, die nicht mehr kristallisiert. Nach dem Abnutschen wird wieder in Benzol gelöst und mit Benzin gefällt. Doch darf das Benzin nur bis zur ersten Trübung zugegeben werden, da sonst sich das Hydrindonmethylcarbinol als Oel abscheidet und dann beim Festwerden gelb wird. Man erhält auf diese Art zirka 7 bis 8 gr aus 20 gr Oxymethylenhydrindon, und noch zirka 6 gr gelbliches Oel, das Methylenhydrindon enthält.

Dieser Rückstand wurde im Vakuum destilliert; er ging unter 14 mm Druck bei 128 bis 145° über in zwei Hauptteile bei 132° und 139°. Alle Fraktionen hatten dasselbe grüngelb opalisierende Aussehen und erstarrten

nach einigen Tagen zu einem festen gelatinösen Kuchen. Es ist dasselbe Produkt, das schon einmal erhalten wurde und wahrscheinlich verschieden hoch polymeres Methylenhydrindon ist. Werden diese Destillationsprodukte mit Aether zerrieben, nachdem sie fest geworden sind, so erhält man denselben weissen festen Körper vom Schmelzpunkt über 340°, wie bei den ersten Hydrierungen. Verdampft man diesen Aether, so bleibt ein Rückstand, der flüssig ist, aber wieder fest wird und sich wieder gleich behandeln lässt.

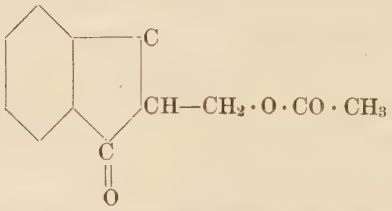
Die Analyse bestätigt, dass der weisse feste amorphe Körper Methylenhydrindon ist. Polymer muss er sein, da sonst der Schmelzpunkt niedriger liegen müsste als der des Alkohols.



Analyse:

0.1628 gr Subst. gaben 0,4975 gr CO_2 und 0,0819 gr H_2O.
$C_{10}H_8O$ Ber.: 83,30% C und 5,59% H.
Gef.: 83,36% C und 5,63% H.

Acetylester des Hydrindonmethylcarbinols.



Beim ersten Versuch, das Acetylderivat darzustellen, löste ich 2 gr Hydrindonmethylcarbinol in Pyridin und tropfte Acetylchlorid in Ueberschuss dazu. Die Lösung

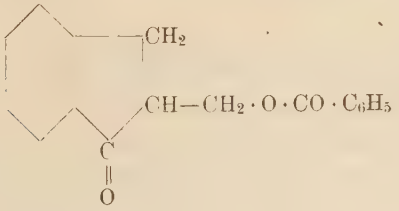
erwärmte sich und wurde braun. Es wurde Aether und verdünnte Salzsäure zugegeben, der Aether, der dunkelorange gefärbt ist, noch mit Sodalösung gut durchgeschüttelt und verdampft. Der Rückstand war schmierig und braun und wurde nicht krystallin.

Um das zu verhindern, arbeitet man besser unter Eiskühlung. Das gekühlte Acetylchlorid wird tropfenweise unter Umschütteln zu Hydrindonmethylcarbinol zugegeben, das Reaktionsgefäss steht dabei in Eis. Das Gemisch bleibt beinahe farblos. Es werden Aether und zugleich verdünnte Salzsäure in grosser Menge zugegeben. Der Aether wird nur schwach gelb, er wird mit Sodalösung durchgeschüttelt. Nach dem Abdampfen bleibt ein gelbliches Oel, das bald in prismatische Nadeln vom Schmelzpunkt 63° erstarrt. Um ganz reines Produkt zu erhalten, wird in Alkohol gelöst und vorsichtig Wasser bis zur ersten Trübung zugegeben. Es krystallisiert ein rein weisser Körper aus in prismatischen Nadeln, vom unveränderten Schmelzpunkt 63°.

Analyse:

0,1481 gr Subst. gaben 0,3834 gr CO_2 und 0,0775 gr H_2O.
$C_{12}H_{12}O_3$ Ber.: 70,58% C. und 5,88% H.
Gef.: 70,62% C. und 5,86% H.

Benzoylester des Hydrindonmethylcarbinols.



Auch der Benzoylester verträgt bei seiner Darstellung keine Erwärmung. Man löst Hydrindonmethylcarbinol in reinem Pyridin und lässt zu der eisgekühlten Lösung unter Umschütteln Benzoylchlorid im Ueber-

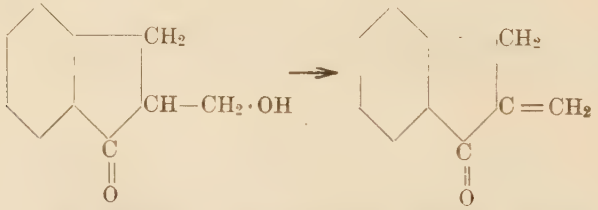
schuss zutropfen. Nach halbstündigem Stehen wird Wasser, Aether und Salzsäure zugegeben. Man wäscht den Aether noch einige Male mit verdünnter Salzsäure und schüttelt ihn schliesslich zirka 5 Minuten mit verdünnter Sodalösung, um die Benzoesäure zu entfernen. Man trocknet den Aether mit wasserfreiem Magnesiumsulfat und dampft ihn ab. Der Rückstand ist ein beinahe farbloses Oel, das rasch krystallin wird. Man löst in Alkohol und fällt vorsichtig mit Wasser wieder aus. So erhält man ein ganz reines Produkt vom Schmelzpunkt 82° in schönen, kleinen, weissen Nadeln krystallisiert.

Analyse:

0,1960 gr Subst. gaben 0,5404 gr CO_2 und 0.0924 gr H_2O.
$C_{17}H_{14}O_3$ Ber.: 76,69% C. und 5,26% H.
Gef.: 76,61% C. und 5,28% H.

Methylenhydrindon aus Hydrindonmethylcarbinol.

Durch Wasserabspaltung erhält man aus Hydrindonmethylcarbinol Methylenhydrindon.



In 75prozentige Schwefelsäure wird Hydrindonmethylcarbinol fein gepulvert eingetragen. Es tritt Gelb- bis Braunfärbung ein, unter geringem Erwärmen löst sich alles zu einer dunkel gefärbten Flüssigkeit. Diese wird nach einigem Stehen auf Eis gegossen, und es fällt ein weisser amorpher Körper aus, der abfiltriert und mit Wasser und Alkohol gut ausgewaschen wird. Er ist sehr hoch schmelzend über 360° und färbt sich beim Erwärmen braun. Löslich ist das Produkt nur in Tetralin (Tetrahydronaphtalin) und geschmolzenem Naphtalin.

Verringert man die Konzentration der Schwefelsäure, so tritt keine Veränderung ein, bis sie 60prozentig ist. Hier fängt beim Erwärmen, sofort nachdem alles gelöst ist, das Methylhydrindon an, sich abzuscheiden; auch bei 50prozentiger Schwefelsäure tritt noch ein Moment ein, in dem alles gelöst ist, und sogleich scheidet sich das weisse Produkt aus. Die Schwefelsäure ist nur noch schwach gelb gefärbt, und erst nach längerem Stehen wird sie schwarz. Man erhält ein schön weisses Produkt, wenn man nach kurzem Erwärmen mit 50prozentiger Schwefelsäure abkühlt, auf Eis giesst und mit Wasser und nachher mit Alkohol auswäscht. Bei höherer Konzentration als 75% ward das Endprodukt grau bis braun und liess sich nur schwer auswaschen, da es zusammenballte.

Bei niederer Konzentration als 50% tritt die Schwierigkeit auf, dass sich das Hydrindonmethylcarbinol nicht mehr löst, und man zu lange erwärmen muss. Abscheidung eines flüssigen Produktes wurde nie beobachtet. Es scheint, dass die flüssige Zwischenstufe nicht zu erreichen ist, sondern stets nur die polymere Form auftritt. Die Analyse gab übereinstimmende Resultate mit dem schon einmal erhaltenen Körper.

Analyse:

0,2168 gr Subst. gaben 0,6618 gr CO_2 und 0,1097 gr H_2O.
$C_{10}H_8O$ Ber.: 83,30% C. und 5,59% H.
Gef.: 83,28% C. und 5,66% H.

Molekulargewichtsbestimmung von Methylenhydrindon.

Methylenhydrindon löst sich nur in Tetralin und geschmolzenem Naphtalin.

Mit Tetralin machte ich die Bestimmung nach der Siedepunktsmethode. Konstante des Tetralins gleich 3,63.

I. 0,3038 gr Subst. in 20,408 gr Tetralin gaben 0,03° Siedepunktserhöhung.
Molekulargewicht I = 1801 = ca. 12,5 Mol. Methylenhydrindon.

II. 0.4604 gr Subst. in 20,408 gr Tetralin gaben 0,050° Siedepunktserhöhung.
Molekulargewicht II = 1638 = ca. 11,4 Mol. Methylenhydrindon.

In Tetralin gelöst sind also zirka 12 Moleküle Methylenhydrindon zu einem grossen Komplex vereinigt. Da wahrscheinlich in festem Zustand noch mehr vereinigt sind, so erklärt dieses hohe Molekulargewicht leicht die Unlöslichkeit und den sehr hohen Schmelzpunkt.

Zusammenstellung der Resultate.

Es wurden neu dargestellt und analysiert:

1. Methylenhydrindonphenylhydroxylamin.
2. Das Natriumsalz desselben.
3. Der Methylaether desselben.
4. Methylenhydrindonanilid durch Reduktion der am Stickstoff stehenden Hydroxylgruppe des Methylenhydrindonphenylhydroxylamins.
5. Derselben Körper aus Oxymethylenhydrindon und Anilinchlorhydrat.
6. Das Chlorhydrat desselben.
7. Das Di-Bromderivat des Methylenhydrindonanilids.
8. Das Oxium des Methylenhydrindonphenylhydroxylamins.
9. Das Oxim des Methylenhydrindonanilids.
10. Das Chlorhydrat desselben.
11. Das Hydrindonmethylcarbinol durch katalytische Reduktion von Oxymethylenhydrindon.
12. Der Acetylester desselben.
13. Der Benzoylester desselben.
14. Das Methylenhydrindon aus Hydrindonmethylcarbinol.
15. Das Molekulargewicht des Methylenhydrindon wurde bestimmt.

Curriculum vitae.

Am 17. Mai 1896 wurde ich, Hans, Emil, Hermann Wieland, als Sohn des Hermann Wieland von Rheinfelden und seiner Gattin Martha geb. Kern, in Zürich geboren. An der Freien Schule in Zürich besuchte ich den Primarunterricht. Dann trat ich in das Untergymnasium über und machte nach Absolvierung der Oberrealschule (Industrieschule) in Zürich im Herbst 1915 die Maturität.

Zwei Jahre war ich dann in der Metallwarenfabrik Küssnacht, im Geschäft meines Vaters, tätig. Vom Herbst 1917 an bis Frühjahr 1920 besuchte ich die chemische Abteilung der Eidg. Technischen Hochschule in Zürich. Frühjahr 1920 übersiedelte ich an die hiesige Universität, wo ich im Februar 1922 das anorganische und das physikalisch-chemische und im Herbst 1923 das organische Vorexamen bestand.

Von Oktober 1923 bis Juli 1925 war ich auf Veranlassung und unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Rupe mit der Ausführung der vorliegenden Arbeit beschäftigt.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren und Dozenten: Baur, A. L. Bernoulli, Bosshard, Escher, Fierz, Fichter, Grubenmann, Kreis, Kummer, Piccard, Rudio, Ruggli, Rupe, Schweitzer, Staudinger, Treadwell.

Allen diesen Herren möchte ich für ihre Bemühungen bestens danken, insbesondere meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. H. Rupe für seine mannigfaltigen Anregungen und Ratschläge.